

بررسی سنتز غشای زئولیتی با استفاده از تکنیک های میکروویو و کاربرد آن در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی

محمد اسدی^۱، بهمن اسدی^۲

کارشناس ارشد، مهندسی مواد سرامیک

استادیار، مهندسی مکانیک

چکیده

3/5 cm

زئولیت ها به دلیل خواص منحصر بفرد ویژه ای که دارند در صنایع مختلف جایگاه ویژه ای پیدا نموده اند. زئولیت ها که یک آلومینا سیلیکاته کریستالین هیدراته از کاتیون های قلیایی و قلیایی خاکی هستند و همچنین شامل شبکه سه بعدی از تترا هدرهای (AlO₄) و (SiO₄) بطور پیوسته که توسط اتمهای اکسیژن از هم جدا شده اند. هم زئولیت های سنتزی و هم طبیعی موادی متخلخل اند و همچنین دارای خصوصیات نظیر: مواد جاذب کاتالیستی و تبادل کننده یونی و غربالگر مولکولی می باشند. وجود چنین ویژگی ها برجسته ای استفاده از زئولیت را در رنج وسیعی در صنعت را در بر داشت. اگر چه این افزایش های نسبی به نوع زئولیت استفاده شده و خلوص و ویژگی های فیزیکوشیمیایی آنها هم بستگی دارد. در این مقاله زئولیت با استفاده از کاتولن زئول (کاتولن زئول بعنوان منبع آلومینا) سنتز شده و ساختار بلوری آنها توسط تکنیک XRD مطالعه و شناسایی شد و مورفولوژی و ابعاد بلورهای مواد سنتز شده با SEM تعیین گردید.

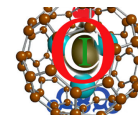
واژه های کلیدی: زئولیت، مواد مصنوعی، سنتز، غشاء زئولیتی، کاتولن

مقدمه

زئولیتها در اصل مواد آلومینو سیلیکاتی هستند که دارای ساختار کریستالی می باشند زئولیتها در ساختارهای متعددی وجود دارند [1-2]. واحدهای پایه معمولا چهاروجهی های SiO₄ و AlO₄ هستند که توسط اتمهای اکسیژن اشتراکی به هم متصل شده اند ماهیت زئولیتها از روی سیستم حفرات موجود در چارچوب آنها مشخص می شود به طوری که حجم این حفرات مشخصه ی نوع زئولیت خواهد بود (شکل 1). زئولیت ها معمولاً به دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم می شوند تا بحال 34 نوع زئولیت طبیعی مانند کلینوپتیلولیت، آنالسیم، لامومتایت، فیلیسیت، موردنیت و حدود 100 نوع زئولیت مصنوعی یا سنتزی، مانند W, ZSM-5, Zeolon, F, Gamma شناخته شده اند [3-4]. با این حال تعداد محدودی از آنها در صنایع مورد

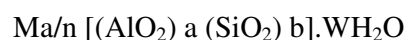
1- دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران M_asadi_material@yahoo.com

2- دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان Asadi@gut.ac.ir

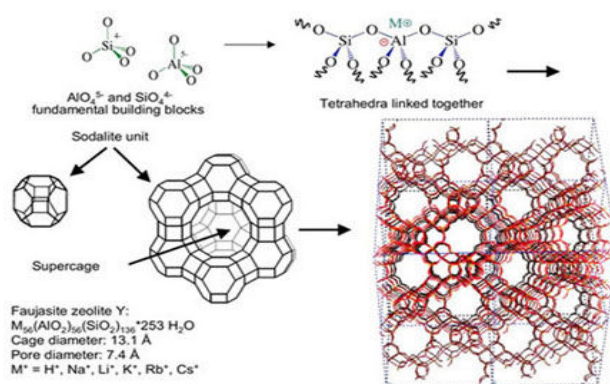


استفاده قرار گرفته اند. خصوصیات اصلی فیزیکی و شیمیایی زئولیت ها مربوط به ترکیب شیمیایی و ساختمان بلورین آنهاست [5]. سختی زئولیت ها از 3.5 تا 5.5 و جرم حجمی آنها از 2 تا 2.4 گرم بر سانتیمتر مکعب متغیر است [6]. انواع مختلف زئولیت در ساختمان شبکه سه بعدی سیلیکاتهای آبدار نوع داربستی (تکتوسیلیکات) متبلور می شوند و دارای مقدار زیادی آب می باشد. به عبارت دیگر خواص آنها به طبیعت شیمی و فیزیکی آب موجود در ساختمان زئولیت ها و همچنین به نحوه قرار گرفتن آب درون شبکه های مولکولی بستگی دارد [7-8]. وجود فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و وجود فضاهای خالی و مواد معدنی متعدد به هم مرتبط در آنها از دیگر دلایل تنوع خواص زئولیت هاست. در ساختمان تکتوسیلیکات ها هر چهار وجهی SiO_4 ، تمام گوشه های خود را با سایر چهاروجهی ها به اشتراک گذاشته است و نسبت $Si:O$ ، 1:2 است.

در این ساختمان، اتم سیلیسیوم چهار ظرفیتی توسط 2 اتم اکسیژن دو ظرفیتی متعادل شده است. در این نوع سیلیکاتها بخشی از اتم های سیلیسیوم توسط آلومینیوم جایگزین شده است و به صورت $(Si, Al)O_2$ در می آید. فرمول شیمیایی کلی زئولیت ها عبارتست از:

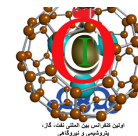


M یک کاتیون n ظرفیتی، W تعداد مولکول های آب و مجموع $(a + b)$ شمار کل تتراندر های موجود در هر واحد سلولی زئولیت است a و b اعداد به طور کامل کوچکی هستند [9].



شکل 1- ساختمان داخلی زئولیتها [9]

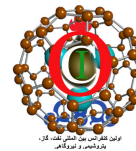
ویژگی هایی نظیر قدرت جذب و دفع یونی و نیز قابلیت جذب آب باعث شده است تا این کانی ها بطور فز آینده ای کاربرد جدی تری پیدا نماید. در جدول 1 کاربرد زئولیتها را در صنایع نفت و پتروشیمی نشان میدهد. به طوری که عمده ترین مصرف کاتالیزورها در صنعت نفت در دو پروسه کراکینگ (شکستن مولکولهای درشت به کوچک) و رفرمینگ (دوباره باز آرائی و ترکیب مولکولهایی برای تولید) می باشد [10].



جدول 1- کاربرد انواع زئولیت مصرفی [11]

نوع زئولیت مصرفی	فرمول شیمیایی	سال کشف	کاربرد
ناترولیت	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1758	جذب هیدروکربنها
تامسونیت	$\text{NaCl}_2\text{Al}_5\text{H}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1801	جذب هیدروکربنها
فیلیپسیت	$\text{K}_2,\text{Na}_2,\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_6)\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1824	باز یافت
استیلیت	$\text{Na}_2,\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_7)\text{O}_{18}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1756	جذب فلزات سنگین - حذف کروم از فاضلابهای صنعتی
شبابزیت	$\text{Na}_2,\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4)\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1772	جذب جیوه و نقره - جدا نمودن ترکیب الکلهای
لامونتیت	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4)\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1785	جذب پارافین و الکل
موردنیت	$\text{K}_2,\text{Na}_2,\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_{10})\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1864	تغلیظ لیتیم
کلینوپتیلولیت	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_3\text{O}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	1890	اصلاح خاکهای آلوده - جذب نیتروژن - جذب یون آمونیم از فاضلابها - کاهش آلودگی محیط - فیلتراسیون تصفیه آبهای آشامیدنی

تشکیل زئولیتها وابسته به مراحل پیش از تشکیل هسته، و رشد بلور مرتبط است. پلیمرهای آلومینا سیلیس آبدار با وزن مولکولی کم یعنی $\text{Si}(\text{OH})_4$ و $\text{Al}(\text{OH})_3$ مونومر هایی هستند که در اثر ترکیب با هم واحدهای ساختاری ثانوی را در فاز محلول به وجود می آورند، واحدهای ثانوی یا به طور مستقیم به روی هسته یا وجهی از بلور در حال رشد می نشینند و یا قبل از اتصال به صورت چند وجهی بزرگتر شکل می گیرند، بسیاری از واحدهای ساختاری از این قبیل ممکن است در محلول شکل بگیرند، لکن فقط تعداد معدودی از آنها هستند که با موفقیت به بلور در حال رشد متصل می شوند. نوع زئولیت به دست آمده توسط شرایط تولید تعیین می شود. از عوامل موثر بر تشکیل زئولیتها شامل دما، PH و کاتیونها هستند [12-13]. برای مطالعه ساختارهای زئولیت از رزونانس مغناطیسی هسته ای استفاده می شود. در جدول (2) مراحل تشکیل زئولیت بیان شده است.



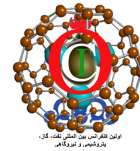
جدول 2- مراحل تشکیل زئولیت [5]

سنترزئولیت	
واکنش کننده ها	کمپلکس محلول Al و Si
اولین مرحله واکنش	جوانه زنی در محلول
مرحله بعدی واکنش	رشد کریستال در محلول
دما	90-300
PH	6-11
محصول	زئولیت کریستالی
ترکیب	کاملا استکیومتری
ساختار	کریستال واحد
استحکام مکانیکی	کم

اولین اقدام در این زمینه یعنی سنتر زئولیت با استفاده از مایکروویو به سال 1988 برمی گردد. محققان با استفاده از مایکروویو زئولیت میکرو متخلخل را سنتر کردند نظیر زئولیت NaA و zsm-5 و اولین مقاله در زمینه سنتر زئولیت با استفاده از مایکروویو در سال 1993 به چاپ رسید [11]. که جانسن و همکارانش گزارش کردند که : سنتر و تشکیل کریستال های از نوع Y با کمک مایکروویو زئولیت zsm-5 در زمان خیلی کوتاه و بدون فاز های غیر مطلوب نسبت به دیگر روش های مرسوم گرمایش انجام می شود. از این رو تعداد این مقاله ها سال به سال افزایش یافت مخصوصا بعد از اواسط سال 1990 همانطور که دریک مشاهده می کنید.

در سال 1995 کاوو و همکارانش سنتر تک کریستال های $AlPO_4-5$ را بوسیله گرمایش مایکروویو گزارش کردند [3]. در اثر بهم پیوستن این کریستال ها ی $AlPO_4-5$ در یک دید Ni یک غشای متخلخل بدست آمد.

امواج مایکروویو در طیف الکترومغناطیسی بین امواج فرا سرخ و امواج رادیویی قرار دارد. طول موج آنها بین $0.01-1m$ می باشد و درج فرکانسی بین $30-0.3$ GHz کار می کنند. انواع باندها برای کاربردهای صنعتی آنها 15 ± 915 و 2450 ± 50 GHz هستند. برهم کنش مواد دی الکتریک با ماکروویو عموما به عنوان دی الکتریک های گرمایی ناشی از پلاریزاسیون شبکه در مواد توصیف می شود. چندین مکانیزم برای پا سخ گویی به این مطلب که شامل مکانیزم های پلاریزاسیون یونی، مولکولی، پلاریزاسیون سطح مشترک و... می باشد. برای فهم راحت تر می توان چنین شرح داد که در اثر نوسان زمینه، مولکول های دو قطبی برای هم جهت شدن با زمینه یا فاز ها تلاش می کنند. اگرچه این جابجایی در اثر نیروهای ممانعت کننده (برهم کنش ذرات داخلی و مقاومت الکتریکی) محدود می شود و این باعث کاهش جابجایی و حرارت تولید شده می شود. عموما مواد براساس برهمکنششان با مایکروویومی تواند در سه گروه دسته بندی شوند: 1) موادی که امواج مایکروویو راباز تاب می کنند که شامل انواع موادبالک والیازهای مثل مس 2) موادی که امواج مایکروویو را عبور می دهند مثل بعضی سرامیک ها - شیشه ها و تفلون و... 3) موادی که امواج مایکروویو را جذب می کنند که این گروه تشکیل شده اند از مهمترین مواد که برای سنتر به کمک مایکروویو مناسبند مانند محلول های آبی و حلال های قطبی.



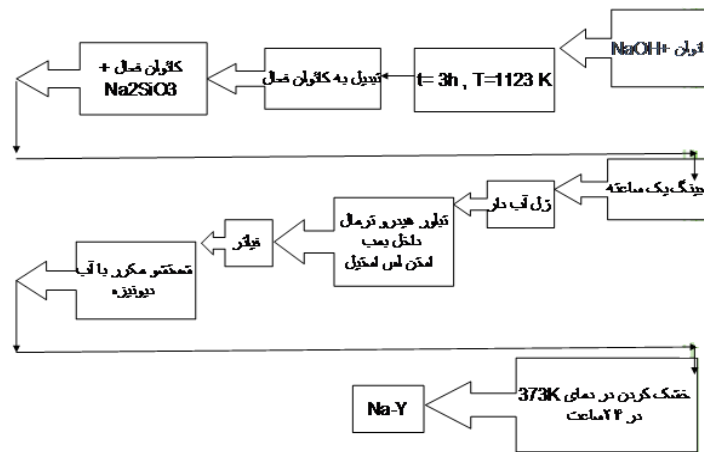
مواد و روش تحقیق

در این مقاله از خاک کائولن شرکت خاک چینی ایران به عنوان ماده آلومینوسیلیکاتی اولیه جهت ساخت زئولیت استفاده شده است. مشخصات این خاک در جدول (3) به صورت ترکیب شیمیایی آمده است.

جدول (3) آنالیز شیمیایی مواد اولیه

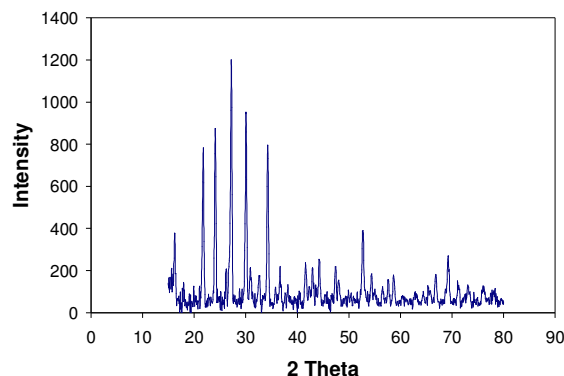
L.O.I	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	آنالیز شیمیایی
4-5	0.25	0.2	0.3	2-3	0.04	0.3	9-12	79-81	ZS

ابتدا کائولن حرارت داده می شود تا به متا کائولین تبدیل شود بعد آن را کلسینه نموده و سپس با استفاده از محلول اسیدی آن را آزاد نموده و محصول را با NaOH شست و شو می دهند سپس Al(OH)₃ را در محلول داغ NaOH حل و سپس با سیلیکات سدیم (Na₂SiO₃) مخلوط می نمایند، مخلوط حاصل به مخازن ویژه تشکیل ژل منتقل می شود. بلورهای زئولیت در دمای حدود 94 درجه سانتی گراد از محلول ژل شروع به تبلور می نمایند.



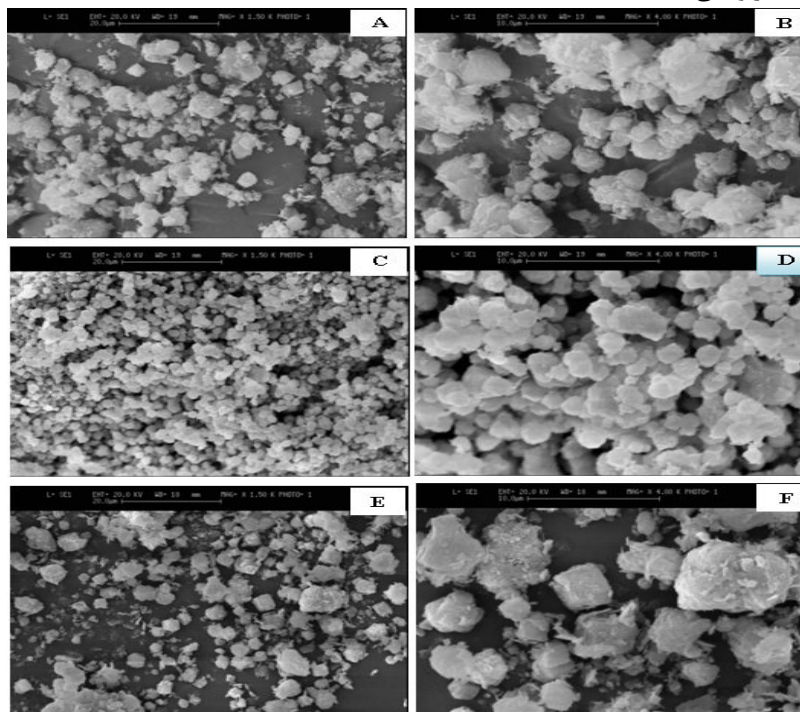
شکل 2- روش سنتز غشا های زئولیتی

زئولیت با استفاده از کائولن زئول (کائولن زئول بعنوان منبع آلومینا) سنتز شده و ساختار بلوری آنها توسط تکنیک XRD مطالعه و شناسایی شد و مورفولوژی مواد سنتز شده با SEM تعیین گردید.

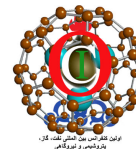


شکل 3 - الگوی پراش اشعه ایکس پودر ژئولیت

بررسی الگوی پراش اشعه ایکس از پودر نمونه های حاصل نشان از پیکهای شارپ مشاهده شده در نمونه نشان دهنده کریستالیزاسیون فازهای ژئولیتی است.



شکل 4- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر ژئولیت که در زمان های مختلفی در اتوکلاو قرار گرفته اند. (A, B) 12 ساعت، (C, D) 18 ساعت، (E, F) 24 ساعت.



تحول بعدی در ژئولیتها زمانی آغاز شد که از واکنش مخلوط کاتیون های آلی و یک ژئولیت طبیعی معدنی، یک ترکیب جدید ژئولیت بدست آمده که دارای خصوصیات جالبی بود و به نحو قابل توجهی سرعت واکنشهای شیمیایی را افزایش می داد این نسل جدید ژئولیت اصطلاحاً "ژئولیت A و ژئولیت X، ژئولیت Y نامیده می شوند. سنتز ژئولیت های نانو حفره A، X و Y به منظور حذف ترکیبات گوگردی از برش های نفتی می باشد. آزمایشهای زیادی از نظرسنجی ژئولیت انجام گرفته است که نکات و قابلیت های باند در کاتالیست های ژئولیتی که به طور خلاصه در ذیل آمده است را نشان می دهد.

1- Selectivity کاتالیستهای ژئولیتی براساس اثرات غربالهای مولکولی (Molecular sieve) و یا بر اساس محدودیت در نفوذ می باشد.

2- بالا بودن غلظت یون H^+ موجود در شبکه اتم های اکسیژن ژئولیت ها

3- بالا بودن میزان واکنشهای یونیزاسیون و پایداری یونید کربونیم

4- در واکنشهای هیدروکربوری با غلظت بالا در حضور کریستالهای ژئولیتی به نحوی که نتیجه واکنش دو ملکولی بر واکنشهای تک مولکولی ترجیح داده شود.

● روش های سنتز برای غشاهای ژئولیتی در سه گروه دسته بندی میشود:

1. سنتز هیدروترمال درجا

2. سنتز با رشد ثانو

3. سنتز بانتقال فاز بخار

تکنیک های مایکروویو ترکیبی از سه موارد ذکر شده می تواند یک روش جدید برای سنتز غشای ژئولیتی باشد. از این میان سنتز مایکروویو درجا و سنتز مایکروویو با رشد ثانویه برای آماده سازی غشاهای ژئولیتی گزارش شده است. LTA, MFI, AFI, FAU, SOD, ETS-4 انواع غشاهای ژئولیتی اند که توسط مایکروویو حرارتی سنتز شده اند.

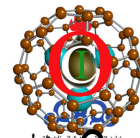
● ژئولیت LTA(NaA): ناشی از سنتز نسبتاً ساده به روش سل - ژل و دمای کریستالیزاسیون پایین (معمولاً کمتر از 100 درجه سانتیگراد) می باشد. غشاهای ژئولیتی LTA توسط روش سنتز بوسیله مایکروویو گسترش داده شده است.

● غشاهای ژئولیتی NaA برای پایه آلومینا بوسیله Han و همکارانش در سال 1999 توسط روش مایکروویو سنتز شدند. روش سنتز مایکروویو حرارتی سرعت کریستالیزاسیون را تسریع کرده و زمان سنتز را به مدت 10 دقیقه کاهش می دهد. ضخامت غشاها توسط واکنش مخلوط ها کنترل می شود.

● تلاش برای سنتز غشاهای ژئولیتی NaA در اواخر سال 1990 شروع شد ژئولیت های عمده این روش سنتز از جمله کوتاه بودن زمان سنتز - سنتز سریع - ضخامت کم غشاهای ژئولیتی و بهبود خاصیت فلاکسی می باشد زمان در روش سنتز مایکروویو حرارتی در مقایسه با روش های معمول حرارتی به اندازه 8-12 ساعت کاهش یافت.

اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی

مرکز همایش های بین المللی هتل المپیک تهران



زئولیت های MFI (ZSM-5 and sillcalitel) : اگرچه بیشترین کاربردهای MFI انجام گرفته است اما سنتز آن به روش مایکروویو بدلیل دمای نسبتا بالا (معمولا بالاتر از 150C) برای کریستالیزاسیون زئولیت MFI با محدودیت روبه رو شده است.

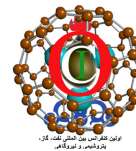
● زئولیت AFI(AIPO4-5and SAPO-5) : در سال 1995 کارو و همکارانش سنتز تک کریستال های AIPO4-5 را با استفاده از مایکروویو گزارش کردند. آنها گفتند که دما و زمان اجینگ بر روی ضخامت کریستال های زئولیت تشکیل شده تاثیر دارد.

● در مقایسه با روش سنتز حرارتی موسوم سنتز با مایکروویو حرارتی به مقدار قابل توجهی زمان سنتز کاهش یافت (از مهمترین مزایای این روش نسبت به دیگر روش ها) گزارش شده است که در سنتز مواد متخلخل به روش مایکروویو می توان راه های موثری برای کنترل توزیع اندازه ذرات و فاز های انتخابی و مورفولوژی ماکروسکوپی میسر ساخت.

نقش جذب کنندگی از عمدترین کاربردهای زئولیت های میکرو متخلخل کریستالین می باشد. برای مثال : به عنوان جاذب اکسیژن و نیتروژن جدایش یافته از هوا و یا شاخه های آلکان ها در تصفیه پتروشیمی در حین خشک کردن حلال های آلی و سرد کردن گاز ها ساختار متخلخل و ویژگی های آب دوستی / آب گریزی زئولیت وابسته به نوع کریستال ها و نسبت اتمی Si و Al در شبکه آن است. در صورت وجود Al بیشتر ویژگی آب دوستی سطح زئولیت افزایش می یابد. در صورت وجود سیلیکات بیشتر در ساختار آن خاصیت آب گریزی بیشتری ایجاد شده و از اینرو وابستگی آن به آب کمتر شده است. به عنوان مثال در مورد جذب اختیاری (انتخابی) مولکول های آلی در قفسه های زئولیت گزارش شده است که فرمالوئید (HCHO) ناپایدار و قطبی به صورت پایدار در زئولیت Na-y آب گریز به عنوان یک مونومر بدون خود پلیمریزاسیون در دمای محیط برای دوره زمانی طولانی ذخیره می شود. زئولیت Na-Y به عنوان یک عامل جاذب انتخاب می شود (Si/Al=2.4) که مرکب از تعداد زیادی قفسههایی که بهم متصل شده اند با ضخامت 1.30 nm و روزه هایی با قطر 0.7nm برای Na-Y دارای سطح ویژه 810 (mm/g) و همچنین حجم تخلخل های آن 0.34ml/g و دارای خاصیت (ویژگی های) آب دوستی خیلی زیادی می باشد. سنتز غشا های زئولیتی با مایکروویو یک روش سنتز سریعی است (در زمان کوتاهی می توان سنتز را انجام داد). در اواسط سال 1990 آماده سازی، کنترل برهم کنشها (فعل وانفعالات) پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، ویژگی ها و کاربردهای غشاها (پوسته ها)، فیلم ها و پوشش های زئولیتی یا مواد مشابه زئولیت بوجود آمده با استفاده از روش مایکروویو در زمینه زئولیت و غشا های زئولیتی رایج پیدا کرده است.

نتیجه گیری

تشکیل زئولیت ها وابسته به مراحل پیش از تشکیل هسته، و رشد بلور مرتبط است. سنتز غشا های زئولیتی با مایکروویو یک روش سنتز سریعی است در زمان کوتاهی می توان سنتز را انجام داد. سنتز غشا های زئولیتی عمده این روش سنتز از جمله کوتاه بودن زمان سنتز - سنتز سریع - ضخامت کم غشا های زئولیتی و بهبود خاصیت فلاکسی می باشد زمان در روش سنتز مایکروویو حرارتی در مقایسه با روش های معمول حرارتی به اندازه 8-12 ساعت کاهش یافت. کاربرد زئولیت به عنوان کاتالیزور در صنعت نفت در دو پروسه کراکینگ (شکستن مولکولهای درشت به کوچک) و فرمینگ (دوباره باز آرائی و ترکیب مولکولهایی برای تولید) می باشد.



- [1] C. Colella, in: P. Misaelides, F. Macasek, T.J. Pinnavaia, C. Colella (Eds.), Natural Microporous Materials in the Environmental Technology, Natural Microporous Materials in the Environmental Technology, NATO Sciences Series E 362 (Applied Sciences), Kluwer A.P., Dordrecht, 1999, p. 207.
- [2] C. Colella, in: I. Kiricsi, G. Paál-Borbély, J.B. Nagy, H.G. Karge (Eds.), Porous Materials in Environmental Friendly Processes, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 125, Elsevier, Amsterdam, 1999, p. 641.
- [3] C. Colella, in: F. Schuth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Porous Solids, vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, p. 1156.
- [4] C. Colella, in: J. Cejka, H. van Bekkum (Eds.), Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 157, Elsevier, Amsterdam, 2005, p. 13.
- [5] F.A. Mumpton, in: L.B. Sand, F.A. Mumpton (Eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use, Pergamon Press, Oxford, 1978, p. 3.
- [6] C. Colella, G. Di Palma, R. Chiatto, in: Atti XVII Congresso Nazionale di Chimica Inorganica (Cefalu` 1984), Soc. Chim. Ital., Roma 1984, p. 361.
- [7] V. Iorio, C. Colella, G. De Simone, in: Atti XXIX Convegno Associazione Italiana Chimici del Cuoio, Napoli 1985, p. 236.
- [8] C. Colella, R. Aiello, A. Nastro, in: W.G. Pond, F.A. Mumpton (Eds.), Zeoagriculture. Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture, Westview Press, Boulder, 1984, p. 239.
- [9] P. Ciambelli, P. Corbo, F. Lumare, C. Porcelli, in: W.G. Pond, F.A. Mumpton (Eds.), Zeoagriculture. Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture, Westview Press, Boulder, 1984, p. 245.
- [10] C. Colella, M. de' Gennaro, A. Langella, M. Pansini, in: D.W. Ming, F.A. Mumpton (Eds.), Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use, International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York, 1995, p. 377.
- [11] D. Caputo, R. Dattilo, M. Pansini, in: R. Aiello (Ed.), Proceedings of III Convegno Nazionale di Scienza e Tecnologia delle Zeoliti, De Rose Montalto (Cosenza), Italy, 1995, p. 143.
- [12] A. Langella, M. Pansini, P. Cappelletti, B. de Gennaro, M. de' Gennaro, C. Colella, Micropor. Mesopor. Mater. 37 (2000) 337.
- [13] B. de Gennaro, A. Colella, P. Cappelletti, M. Pansini, M. de' Gennaro, C. Colella, in: J. Cejka, N. Zilkova, P. Nachtigall (Eds.), Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications, Studies in Surface Science and Catalysis Part B, vol. 158, Elsevier, Amsterdam, 2005, p. 1153.